

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-209182

(43)Date of publication of application : 13.08.1996

(51)Int.Cl.

C10M169/04  
F25B 1/00  
// C08K 5/04  
(C10M169/04  
C10M105:38  
C10M137:10  
C10M137:04  
C10M129:16 )  
C10N 30:00  
C10N 30:02  
C10N 30:06  
C10N 30:08  
C10N 40:30

(21)Application number : 07-031663

(71)Applicant : MITSUBISHI OIL CO LTD  
MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 27.01.1995

(72)Inventor : MURAKI MASAYOSHI  
BEPPI KOJI  
KONISHI SHOZABURO  
HAMADA TAKAYOSHI  
MURATA NOBUO  
NISHIURA NORIMASA

(54) REFRIGERATOR OIL COMPOSITION THAT CAN BE USED FOR BOTH HCFC REFRIGERANT AND HFC REFRIGERANT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a refrigerator oil composition which is used for a steam compression refrigerator and can be used for both HCFC refrigerator and HFC refrigerator.

CONSTITUTION: A base oil comprising a polyol ester (ester compound) is blended with 1.0mass% or more to less than 5.0mass% phosphoric ester, 0.1-2.0mass% alkyl phosphorothionate and/or aryl phosphorothionate and 0.05-2.0mass% epoxy compound to give the refrigerator oil composition. This composition can eliminate such shortcomings of a polyol ester as a tendency to form sludge and poor lubricity by the synergistic effect of additives while making the best use of such features of a polyol ester that it is excellent in compatibility with a refrigerant, electrical insulating properties and resistance to moisture absorption.

2/5

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-209182

(43) 公開日 平成8年(1996)8月13日

|  |                 |               |        |
|--|-----------------|---------------|--------|
| (51) Int. Cl. <sup>4</sup><br>C 1 0 M 169/04<br>F 2 5 B 1/00<br>// C 0 9 K 5/04<br>(C 1 0 M 169/04<br>105:38 | 識別記号<br>3 9 5 Z | 庁内整理番号<br>F 1 | 技術表示箇所 |
| 審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 11 頁) 最終頁に続く  |                 |               |        |

|                             |   |
|-----------------------------|---|
| (21) 出願番号<br>特願平7-31663     | (71) 出願人<br>000005991<br>三菱石油株式会社<br>東京都港区港南一丁目6番41号    |
| (22) 出願日<br>平成7年(1995)1月27日 | (71) 出願人<br>000006208<br>三菱重工業株式会社<br>東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 |
|                             | (72) 発明者<br>村木 正芳<br>神奈川県横浜市港南区上永谷四丁目14番24号             |
|                             | (72) 発明者<br>別府 幸治<br>神奈川県横浜市鶴見区北寺尾六丁目6番A-206号           |
|                             | (74) 代理人<br>弁理士 坂口 信昭                                   |
|                             | 最終頁に続く  |

(54) 【発明の名称】 H C F C 冷媒及びH F C 冷媒に共用可能な冷凍機油組成物

(57) 【要約】

【目的】 H C F C 系冷媒及びH F C 系冷媒のいずれにも使用できる、蒸気圧縮式冷凍機用の冷凍機油組成物を提供する。

【構成】 ポリオールエステル（エステル系化合物）を基油として、これにリン酸エステルを1.0質量%以上5.0質量%未満、アルキルホスフォロチオネート及び/又はアリールホスフォロチオネートを0.1~2.0質量%、エポキシ化合物を0.05~2.0質量%配合とする。

【効果】 本発明は、冷媒との相溶性、電気絶縁性、耐吸湿性に優れたポリオールエステルの特長を生かしつつ、しかも添加剤の相乗効果により、ポリオールエステルの欠点であるスラッジ生成と潤滑性不良を解決した。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリオールエステルを基油とし、基油に対して、

- a. リン酸エステルを1.0質量%以上5.0質量%未満、
- b. アルキルホスホロチオネート及び／又はアリールホスホロチオネートを0.1～2.0質量%、及び
- c. エポキシ化合物を0.05～2.0質量%配合してなる、ハイドロクロロフルオロカーボン又はハイドロフルオロカーボンを冷媒とする蒸気圧縮機用の冷凍機油組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ハイドロクロロフルオロカーボン（HCF C）冷媒とハイドロフルオロカーボン（HFC）冷媒のいずれにも使用できる冷凍機油組成物に関するものである。

【0002】更に詳しくは、耐摩耗性、耐荷重能、熱及び化学的安定性、低温流動性、冷媒との相溶性に優れており、ハイドロクロロフルオロカーボン又はハイドロフルオロカーボンを冷媒とする蒸気圧縮式冷凍機用として使用される冷凍機油組成物に関する。

## 【0003】

## 【従来の技術】

## 1. 冷凍機油の一般要求性能

冷凍機油に要求される一般性能として重要なものは、耐摩耗性、耐荷重能、熱及び化学的安定性、低温流動性、使用冷媒との相溶性である。

【0004】冷凍機油は、圧縮機摺動部の摩耗防止や冷卻、ガス圧縮熱の放熱、ガス圧縮工程におけるシール、摩耗粉や異物の除去などのために用いられる。

【0005】このため、冷凍機油の性能としては、優れた耐摩耗性、耐荷重能等の潤滑性が要求されるばかりではなく、使用冷媒ならびに電気絶縁材や金属などの機材との共存下において、熱的・化学的安定性が高く、機材への影響がないものが求められる。

【0006】また、冷凍機油は、その一部が圧縮された冷媒ガスに混入し、冷凍機の系内を循環して、蒸発器、毛管・膨張弁などの低温部に流入する。

【0007】蒸発器の冷却性能を高め、低温部から圧縮機への油戻りをよくするために、更に低温再起動時の圧縮機摺動部への給油などのために、冷凍機油には、上記の性能に加えて、低温流動性、使用冷媒との相溶性が要求される。

## 【0008】2. 使用冷媒と冷凍機油の関係

蒸気圧縮式冷凍機に使用される冷媒としては、従来クロロフルオロカーボン（CFC）系とハイドロクロロフルオロカーボン（HCF C）系のフロン系冷媒が、単独又は混合して用いられる。

【0009】フロン系冷媒は、いずれも極性が低いた

め、無極性である炭化水素系油との相溶性が良好である。また、フロン系冷媒は、分子中に塩素原子をもつ。このため、塩素基が圧縮機の摺動面上で反応して、潤滑剤となる塩化物が生成する。これに加えて、炭化水素系油は潤滑性が良好である。

【0010】このため、フロン系冷媒を使用する冷凍機には、適度に精製したナフテン系鉱油、パラフィン系鉱油、アルキルベンゼン、ポリ- $\alpha$ -オレフィン等の単独又は混合した基油（炭化水素系油）に、酸化防止剤、摩耗防止剤、腐食防止剤などを添加した冷凍機油が使用されている。

【0011】因みに、リン酸エステルは、炭化水素系油では溶解度が低く、低濃度で摩耗防止効果を示す。このため、リン酸エステルは、通常、炭化水素系油の基油に対して1質量%以下の添加量で使用されている。

【0012】ところで、塩素原子を含むフロンによって成層圏のオゾン層が破壊されるとの学説が発表されて以来、地球環境保全のため、フロン系冷媒の規制が国際的に計画され、代替冷媒（新冷媒）の検討が進められている。CFC系冷媒は1996年度に生産を全廃、HFC系冷媒は、現在のところ、2020年度に生産を全廃する旨の国際的合意が成立している。

【0013】HCF C系冷媒の主要なものは、HCF C-22（R-22）である。HCF C-22の代替冷媒としては、HFC-134a、HFC-143a、HFC-125、HFC-32その他のハイドロフルオロカーボン（HFC）系混合冷媒の採用が見込まれている。これらのHFC系冷媒は、いずれも極性が高いため、炭化水素系油との相溶性が悪い。このため、HFC系冷媒に適した冷凍機油の研究、開発が進められている。

【0014】3. HFC系冷媒対応冷凍機油の従来技術  
HFC系冷媒を使用する冷凍機の冷凍機油としては、エステル系合成油、ポリエーテル系合成油等の、HFC系冷媒と相溶性のある含酸素炭化水素系合成油が検討されている。中でも、エステル系合成油は、ポリエーテル系合成油に比べて、電気絶縁性、高温域での相溶性が優れ、吸湿性が低いなどの特長がある。

【0015】エステル系合成油を用いた冷凍機油としては、例えば、特開昭56-133241号、特開昭59-164393号、冷媒を塩素化フッ素炭化水素及びフッ素化炭化水素と規定した冷凍機油としては特開平2-276894号、冷媒を水素含有フロンと規定した冷凍機油としては特開平3-88892号、特開平3-128991号、特開平3-128992号などが開示されている。

【0016】また、エステル系合成油にリン酸エステル又は亜リン酸エステルを加えた冷凍機油としては、特開昭55-92799号、特開昭56-36570号、特開昭56-125494号、特開昭62-156198号、特開平3-24197号、特開平5-59388

号、ヒートポンプ油用として特公昭57-43593号などが開示されている。

【0017】特に、上記の特開平5-59388号の冷凍機油組成物は、HFC冷媒を使用する冷凍機用であり、二塩基酸エステル又は多価アルコールのカルボン酸エステルを基油として、これにリン酸エステル又は亜リン酸エステルを5、0～90、0質量%配合するところに特徴がある。そして、配合割合が5、0質量%未満では、スラッジ生成の抑制効果や耐摩耗性の向上効果が十分でないとしている。

【0018】更に、特開昭56-36569号、特開昭58-15592号、特開昭62-292895号には、チオホスファイト、エポキシ化合物、メタンスルホン酸エステルを加えた冷凍機油が開示されている。

【0019】また、特開平5-17792号には、エステル油、アルキルベンゼン又は鉱油を基油とし、これにアルキルグリコールジグリシジルエーテル又は特定構造の脂肪族環状エポキシ化合物を含有させた冷凍機油組成物が開示されている。

【0020】

【発明が解決しようとする課題】 冷凍機油は、使用される冷媒の種類に応じて、特有の組成が決定されている。フロン系冷媒に対応する冷凍機油は、新冷媒であるHFC系冷媒を使用する冷凍機には使用することが困難である。例えば、エステル系合成油は、HFC系冷媒との相溶性に優れているが、HFC系冷媒に使用するとスラッジ生成の原因となる。

【0021】このため、エステル系合成油を用いる従来技術は、いずれもHFC系冷媒を使用する冷凍機を対象とした冷凍機油であり、HFC系冷媒を使用する冷凍機に対応するものではない。

【0022】ところで、HFC系冷媒の製造は段階的に規制され、2020年迄に全廃が予定されている。このため、HFC系冷媒を用いる冷凍機は、封入冷媒をHFC系冷媒からHFC系冷媒に切替えると共に、冷凍機油をHFC系冷媒に適したものに変更しなければならぬ。既に実用に供している冷凍機については、冷媒切替の際に冷凍機油を変更する必要があるが、冷凍機のメンテナンスが容易となる。

【0023】本発明は、ポリオールエステル（エステル系合成油）を基油とし、HFC系冷媒及びHFC系冷媒のいずれれにも対応可能な冷凍機油組成物を提供することを目的とする。

【0024】本発明の目的は、従来の固定観念を破るものであり、この目的を達成するためには、次の課題を解決する必要がある。

①HFC系冷媒への対応：HFC系冷媒は、分子中に塩素原子をもつ。このため、ポリオールエステルは塩素基によって熱分解されやすく、これが引き金となって極圧添加剤の分解、更にスラッジの生成原因となる。H

CFC系冷媒に対応するためには、適切な添加剤を選択し、スラッジの生成を抑制する必要がある。

【0025】②HFC系冷媒への対応：HFC系冷媒では、分子中に塩素原子をもたないため、HFC系冷媒のように潤滑剤となる塩化物が生成しない。また、ポリオールエステルは、炭化水素系油に比べて、潤滑性が良好ではない。

【0026】更に、ポリオールエステルは、炭化水素系油と比較して、化学的に活性なため、高温となる圧縮機内でスラッジが生成しやすい。

【0027】HFC系冷媒に対応するためには、適切な添加剤を選択して、潤滑性不足を補い、高温域でのスラッジ生成を抑制する必要がある。

【0028】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の課題を解決し、目的を達成するために、ポリオールエステルに適合する添加剤を多種類の添加剤の中から探索した。その結果、リン酸エステルの配合割合が5、0質量%未満であっても、この他に特定の添加剤を最適割合で配合すれば潤滑性を向上させ、スラッジの生成を抑制できることを見出して本発明を完成した。

【0029】本発明は、ハイドロクロロフルオロカーボン又はハイドロフルオロカーボンを冷媒とする蒸気圧縮機用の冷凍機油組成物である。

【0030】本発明の構成は、ポリオールエステルを基油とし、基油に対して、

a. リン酸エステルを1、0質量%以上～5、0質量%未満、

b. アルキルホスホロチオネート及び／又はアリールホスホロチオネートを0、1～2、0質量%、及び

c. エポキシ化合物を0、05～2、0質量%配合してなる。

【0031】以下、説明する。

# 1. 基油

本発明は、基油として、ポリオールエステルを使用する。ポリオールエステルとしては、多価アルコールの1種以上とカルボン酸（直鎖飽和脂肪酸、モノアルキル分岐脂肪酸、ポリアルキル分岐脂肪酸）との反応により得られたエステル、また、これらエステルの混合物、あるいは多価アルコールとカルボン酸の1種以上とを混合して反応させたものが挙げられる。

【0032】多価アルコールとしては、例えば、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等が挙げられる。

【0033】直鎖飽和脂肪酸としては、例えば、酢酸、プロパン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸などが挙げられる。

【0034】モノアルキル分岐脂肪酸としては、例え

ば、イソブタン酸、2-メチルブタン酸、イソペンタン酸、トリメチルプロパン酸、2-メチルペンタン酸、3-メチルペンタン酸、4-イソカブタン酸、8-エチルヘキサン酸、4-プロピルペンタン酸、4-エチルペンタン酸、2-メチルデカン酸、3-メチルデカン酸、4-メチルデカン酸、5-メチルデカン酸、6-メチルデカン酸、6-エチルノナン酸、5-プロピルオクタン酸、3-メチルウルナン酸、6-プロピルノナン酸などが挙げられる。

【0035】ポリアルキル分岐脂肪酸としては、例えば、2, 2-ジメチルブタン酸、2, 2-ジメチルペンタン酸、2, 2, 3-トリメチルブタン酸、2, 2-ジメチルヘキサン酸、2-メチル-3-エチルペンタン酸、2, 2, 3-トリメチルペンタン酸、2, 2-ジメチルヘプタン酸、2-メチル-3-エチルヘキサン酸、2, 2, 4-トリメチルヘキサン酸、2, 2-ジメチル-3-エチルペンタン酸、2, 2, 3-トリメチルペンタン酸、2, 2-ジメチルオクタン酸、2-ブチル-5-メチルペンタン酸、2-イソブチル-5-メチルペンタン酸、2, 3-ジメチルノナン酸、4, 8-ジメチルノナン酸、2-ブチル-5-メチルヘキサン酸などが挙げられる。

【0036】ポリオールエステルは、通常、粘度 $5 \sim 150 \text{ mm}^2/\text{s}$  ( $40^\circ\text{C}$ )の範囲で、酸価 $1 \text{ mg KOH/g}$ 、水分 $500 \text{ ppm}$ までのものが使用できる。熱安定性に影響する不純物、混入物、水分を除くため、蒸留、濾過及び吸着剤、脱水剤で処理した酸価 $0.01 \text{ mg KOH/g}$ 以下、水分 $100 \text{ ppm}$ 以下のものが好ましい。

#### 【0037】2. 添加剤

##### (1) リン酸エステル

リン酸エステルとしては、例えば、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルシロキシルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、ジフェニルオルソセセルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、フェニルイソプロピルフェニルホスフェート、ジフェニルイソプロピルフェニルホスフェート、トリス (イソプロピルフェニル) ホスフェート、トリス (クロロエチル) ホスフェート、トリスジクロロプロピルホスフェートなどが使用できる。

【0038】中でも、トリクレジルホスフェート、フェニルイソプロピルフェニルホスフェート、ジフェニルイソプロピルフェニルホスフェート、トリス (イソプロピルフェニル) ホスフェートが特に好ましい。

【0039】リン酸エステルの配合割合は、ポリオールエステル基に対して、1.0質量%以上5.0質量%未満である。

【0040】前記特開平5-59388号によれば、リン酸エステルの配合割合が5.0質量%未満の場合には耐摩耗性の向上効果やスラッジの生成抑制効果が十分でないとしている。しかし、後記のとおり、アルキルホスフォロチオネート又はアリールホスフォロチオネートとエポキシ化合物を最適割合で配合すれば、リン酸エステルの配合割合が5.0質量%未満でもリン酸エステルの特長を十分発揮させることができる。なお、リン酸エステルの配合割合が1.0質量%未満ではアルキルホスフォロチオネート又はアリールホスフォロチオネート及びエポキシ化合物との併用効果がなく、耐摩耗性が十分でない。

【0041】(2) アルキルホスフォロチオネート、アリールホスフォロチオネート

アルキルホスフォロチオネートとしては、例えば、トリメチルホスフォロチオネート、トリエチルホスフォロチオネート、トリブチルホスフォロチオネート、トリオクチルホスフォロチオネート、トリデシルホスフォロチオネート、トリラウリルホスフォロチオネートその他が挙げられる。

【0042】アリールホスフォロチオネートとしては、例えば、トリフェニルホスフォロチオネートが挙げられる。

【0043】アルキルホスフォロチオネート、アリールホスフォロチオネートは、単独でも、混合使用しても差支えない。

【0044】アルキルホスフォロチオネート及び/又はアリールホスフォロチオネートの配合割合は、ポリオールエステル基に対して、0.1～2.0質量%である。配合割合が0.1質量%未満では耐摩耗性が向上せず、2.0質量%を超えるると冷媒やポリオールエステルへの溶解性が悪くなる他、添加量増大に見合う効果が得られない。

【0045】(3) エポキシ化合物  
エポキシ化合物としては、例えば、フェニルグリシジルエーテル、アルキルフェニルグリシジルエーテル、1, 2-エポキシアルカン、ビニルシクロヘキセンジオキドが好ましい。シンドなどが使用できる。これらは、単独でも、混合使用しても差支えない。中でも、1, 2-エポキシアルカン、ビニルシクロヘキセンジオキドが好ましい。

【0046】アルキルフェニルグリシジルエーテルとしては、例えば、ブチルフェニルグリシジルエーテル、ペンチルフェニルグリシジルエーテル、ヘキシルフェニルグリシジルエーテル、ヘプタフェニルグリシジルエーテル、オクチルフェニルグリシジルエーテル、ノルフェニルグリシジルエーテル、デシルフェニルグリシジルエーテルその他が挙げられる。

【0047】1, 2-エポキシアルカンとしては、例えば、1, 2-エポキシヘキサン、1, 2-エポキシヘプタン、1, 2-エポキシオクタン、1, 2-エポキシデ

カン、1, 2-エポキシシヘンタデカン、1, 2-エポキシドデカン、1, 2-エポキシトリデカン、1, 2-エポキシテトラデカン、1, 2-エポキシヘキサデカン、1, 2-エポキシヘプタデカン、1, 2-エポキシオクタデカンその他が挙げられる。

【0048】エポキシ化合物の配合割合は、ポリオールエステル基油に対して、0.05～2.0質量%である。

【0049】配合割合が0.05質量%未満では潤滑性が向上せず、また、ポリオールエステルの劣化抑制効果が不足する。2.0質量%を超えるると冷媒やポリオールエステルへの溶解性が悪くなる。

【0050】(4)その他の添加剤  
本発明の冷凍機油組成物は、本発明の目的とする冷凍機油の性能を満たす範囲内において、冷凍機油の添加剤として通常用いられる酸化防止剤、金属不活性剤、消泡剤その他を併用できる。

【0051】酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系、アミン系、硫黄系などのもので、例えば、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリメチルシロキドクロノール、p, p'-ジ-tert-ブチルジフェニルアミン、3, 7-ジ-tert-ブチルフェニルチアジン、アルキルフェノチアジン-1-カルボキシレート、フェニル-2-ナフチルアミン、2, 6-ジ-tert-ブチル-2-ジメチル-p-クレゾール、5-エチル-10, 10'-ジ-tert-ブチルフェナザリン、アルキルジサルファイドなどを使用できる。

【0052】金属不活性剤としては、例えば、アリザニン、キリザニン、ペンソリアゾール、メルカプトベンゾトリアゾールなどを使用できる。

【0053】消泡剤としては、例えば、ジメチルポリシロキサン、カルボン酸金属塩などを使用できる。

【0054】

【作用】本発明は、ポリオールエステルを基油とする。ポリオールエステルは、HFC系冷媒及びHFC系冷媒のいずれとも相溶性及び低温流動性が良く、吸湿性が低い。

【0055】HFC系冷媒に使用されているナフテン系鉱油、パラフィン系鉱油、アルキルベンゼン、ポリ- $\alpha$ -オレフィン、HFC系冷媒と相溶性が悪いため、本発明の冷凍機油組成物の基油としては使用できない。

【0056】ところで、ポリオールエステルの欠点は、HFC系冷媒の場合にはスラッジの生成原因となること、また、HFC系冷媒の場合には潤滑性不足となること、及び高温域ではスラッジを生成しやすいことである。

【0057】このため、本発明は、ポリオールエステル基油に対して、リン酸エステルを1.0質量%以上5.0

0質量%未満と、アルキルホスフロチオネート及び／又はアリールホスフロチオネートとエポキシ化合物を最適割合で配合し、その相乗効果によって、ポリオールエステルの欠点を解決した。

【0058】リン酸エステル、アルキルホスフロチオネート及び／又はアリールホスフロチオネートは、極圧添加剤であり、これらを併用すると、HFC系冷媒及びHFC系冷媒のいずれに対しても潤滑性を向上させる作用がある。

【0059】即ち、HFC系冷媒の場合、リン酸エステルとアルキルホスフロチオネート、アリールホスフロチオネートは、撹拌面と吸着・反応してリン酸鉄、硫化鉄を生成する。一方、HFC系冷媒に含まれる塩素基は、撹拌面で反応して塩化物を生成する。この両者による相乗効果で、耐摩耗性が良好になる。しかも、エポキシ化合物を添加すると、耐摩耗性が更に向上する。

【0060】また、HFC系冷媒の場合、塩素基がないため、少量のリン酸エステルでは極圧効果が極めて低い。しかし、リン酸エステルにアルキルホスフロチオネート及び／又はアリールホスフロチオネートを併用すると、相乗作用により、撹拌面上でリン酸鉄と硫化鉄が生成するため、高潤滑性で高耐久性の被膜が得られ、耐摩耗性及び耐腐蝕性が長時間持続することが判明した。

【0061】エポキシ化合物は、塩素捕集剤及び熱・化学的安定性向上剤として作用し、HFC系冷媒及びHFC系冷媒のいずれの場合でも、ポリオールエステルの劣化によるスラッジ生成防止効果がある。

【0062】即ち、HFC系冷媒の場合、ポリオールエステルは、HFC系冷媒に含まれる塩素基によって、熱分解し、劣化が促進される。エポキシ化合物は、発生した塩素と即座に反応するため、ポリオールエステルの劣化を抑制する作用がある。しかも、リン酸エステル、アルキルホスフロチオネート及び／又はアリールホスフロチオネートは、HFC系冷媒に対して熱及び化学的に安定であり、悪影響を及ぼさない。

【0063】また、HFC系冷媒の場合、エポキシ化合物は熱・化学的安定性向上剤として作用するため、高温域でのスラッジ生成を抑制する作用がある。

【0064】

【実施例】以下、本発明の実施例及び比較例について説明する。実施例及び比較例に使用した基油、添加剤、試験法、試験結果は次のとおりである。

1. 基油

(1) 実施例及び比較例1～12

ペンタエリスリトールと炭素数7、8及び9の分枝脂肪酸混合物から合成した。酸価0.01mg KOH/g以下、水分100ppm以下のポリオールエステルを使用した。

(2) 比較例13

アルキルベンゼンは、ABA-H（三菱化学社製ハード型アルキルベンゼン）を使用した。

【0065】なお、アルキルベンゼンは、HFC-22冷媒を使用する冷凍機の冷凍機油の基油として通常使用されている。

【0066】2. 添加剤  
リン酸エステルはトリクレジルホスフェートを使用した。

【0067】アリールホスフォロチオネートはトリフェニルホスフォロチオネートを、アルキルホスフォロチオネートはトリオクチルホスフォロチオネートを使用した。

【0068】エポキシ化合物はゼニールシクロヘキセンジオキドを使用した。

【0069】基油に占める添加剤の配合割合は、表1～表4に示すとおりである。

【0070】なお、アルキルベンゼンを基油とする比較例13には、添加剤は添加されていない。

【0071】3. 試験法

(1) 摩耗性試験

HFC-134a冷媒及びHFC-22冷媒雰囲気下で、ファレックス試験（ASTM D2714）により、鋼リングと鋼ブロック材を試験材とし、試験後の鋼ブロック表面の摩耗量を測定した。試験条件は、試験温

度100℃、試験時間1時間、雰囲気ガス圧力600kPaである。

【0072】なお、試験結果は、比較例13（冷媒はHFC-22。基油はアルキルベンゼン）の摩耗量を基準とし、これを1.0とした場合の相対値で示した。

(2) 熱及び化学的安定性試験

HFC-134a冷媒及びHFC-22冷媒雰囲気下で、シールドチューブ試験を行った。

【0073】シールドチューブ試験は、冷凍機油の熱及び化学的安定性試験として通常行われている試験法であり、ガラス管に、冷媒、試験油各1ml、直径1.6mm、長さ30mmのFe、Cu、Al線を封入し、加熱して試験油の変色、即ちスラッジ生成の有無を調べるものである。試験条件は、試験温度175℃×試験日数14日である。

【0074】評価方法は、試験終了後の試験油の変色度合いを観察して、全く変色しない場合を○、かなり変色した場合を×、少し変色した場合を△とした。

【0075】4. 試験結果

HFC-134a冷媒雰囲気下における摩耗性試験及び熱・化学的安定性試験の試験結果を表1、表2に示す。

【0076】

【表1】

HFC-134a冷媒雰囲気下における試験結果

|                     | 実施例       |     |     |     |     |      |     |     | 比較例       |     |     |     |
|---------------------|-----------|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----------|-----|-----|-----|
|                     | 1         | 2   | 3   | 4   | 5   | 6    | 7   | 8   | 1         | 2   | 3   | 4   |
| 組成<br>基油            | ポリオールエステル |     |     |     |     |      |     |     | ポリオールエステル |     |     |     |
| 添加剤（質量%）<br>リン酸エステル | 1.0       | 1.0 | 4.9 | 1.0 | 1.0 | 1.0  | 1.0 | 4.9 | —         | 1.0 | —   | —   |
| アリールホスフォロチオネート      | 0.5       |     | 0.5 | 0.1 | 2.0 | 0.5  | 0.5 | 2.0 | —         |     | 0.5 | —   |
| アルキルホスフォロチオネート      |           | 0.5 |     |     |     |      |     |     |           |     |     |     |
| エポキシ化合物             | 0.5       | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.05 | 2.0 | 0.5 | —         | —   | —   | 0.5 |
| 試験結果<br>摩耗性試験（摩耗比）  | 0.9       | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9  | 0.9 | 0.6 | 4.0       | 2.5 | 3.5 | 4.0 |
| 熱・化学的安定性試験          |           |     |     |     |     |      |     |     |           |     |     |     |
| Fe                  | ○         | ○   | ○   | ○   | ○   | ○    | ○   | ○   | ○         | ○   | △   | ○   |
| Cu                  | ○         | ○   | ○   | ○   | ○   | ○    | ○   | ○   | ○         | ○   | ○   | ○   |
| Al                  | ○         | ○   | ○   | ○   | ○   | ○    | ○   | ○   | ○         | ○   | ○   | ○   |

【0077】

【表2】

HFC-134a 冷媒雰囲気下における試験結果

|                | 比較例       |     |     |     |     |     |      |     |          |  |
|----------------|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|----------|--|
|                | 5         | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  | 11   | 12  | 13       |  |
| 組成             |           |     |     |     |     |     |      |     |          |  |
| 基油             | ポリオールエステル |     |     |     |     |     |      |     | アルキルベンゼン |  |
| 添加剤 (質量%)      |           |     |     |     |     |     |      |     |          |  |
| リン酸エステル        | —         | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 4.9 | 0.5 | 1.0  | 1.0 | —        |  |
| アリールホスフォロチオネート | 0.5       | —   | 0.5 | 2.0 | 2.0 | 0.5 | 0.05 | 3.0 | —        |  |
| エポキシ化合物        | 0.5       | 0.5 | —   | —   | —   | 0.5 | 0.5  | 0.5 | —        |  |
| 試験結果           |           |     |     |     |     |     |      |     |          |  |
| 摩耗性試験 (摩耗比)    | 4.0       | 4.0 | 0.9 | 0.9 | 0.6 | 2.0 | 2.0  | 0.9 | 1.0      |  |
| 熱・化学的安定性試験     |           |     |     |     |     |     |      |     |          |  |
| Fe             | ○         | ○   | △   | △   | △   | ○   | ○    | △   | ○        |  |
| Cu             | ○         | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○    | ○   | ○        |  |
| Al             | ○         | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○    | ○   | ○        |  |

(注) 比較例 13 の冷媒は、HCFC-22。

【0078】 HCFC-22 冷媒雰囲気下における摩耗 20 【0079】

性試験及び熱・化学的安定性試験の試験結果を表3、表

【表3】

4に示す。

HCFC-22 冷媒雰囲気下における試験結果

|                | 実施例       |     |     |     |     |      |     |     | 比較例       |     |     |     |
|----------------|-----------|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----------|-----|-----|-----|
|                | 1         | 2   | 3   | 4   | 5   | 6    | 7   | 8   | 1         | 2   | 3   | 4   |
| 組成             |           |     |     |     |     |      |     |     |           |     |     |     |
| 基油             | ポリオールエステル |     |     |     |     |      |     |     | ポリオールエステル |     |     |     |
| 添加剤 (質量%)      |           |     |     |     |     |      |     |     |           |     |     |     |
| リン酸エステル        | 1.0       | 1.0 | 4.9 | 1.0 | 1.0 | 1.0  | 1.0 | 4.9 | —         | 1.0 | —   | —   |
| アリールホスフォロチオネート | 0.5       | —   | 0.5 | 0.1 | 2.0 | 0.5  | 0.5 | 2.0 | —         | —   | 0.5 | —   |
| アルキルホスフォロチオネート | —         | 0.5 | —   | —   | —   | —    | —   | —   | —         | —   | —   | —   |
| エポキシ化合物        | 0.5       | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.05 | 2.0 | 0.5 | —         | —   | —   | 0.5 |
| 試験結果           |           |     |     |     |     |      |     |     |           |     |     |     |
| 摩耗性試験 (摩耗比)    | 0.6       | 0.6 | 0.6 | 0.9 | 0.5 | 0.5  | 0.5 | 0.4 | 1.5       | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| 熱・化学的安定性試験     |           |     |     |     |     |      |     |     |           |     |     |     |
| Fe             | ○         | ○   | ○   | ○   | ○   | ○    | ○   | ○   | ○         | ○   | △   | ○   |
| Cu             | ○         | ○   | ○   | ○   | ○   | ○    | ○   | ○   | ○         | ○   | ○   | ○   |
| Al             | ○         | ○   | ○   | ○   | ○   | ○    | ○   | ○   | ○         | ○   | ○   | ○   |

【0080】

【表4】



HCFC-22 冷媒雰囲気下における試験結果

|               |  | 比較例       |     |     |     |     |     |      |     |     |          |
|---------------|--|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|----------|
|               |  | 5         | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  | 11   | 12  | 13  |          |
| 組成            |  |           |     |     |     |     |     |      |     |     |          |
| 基油            |  | ポリオールエステル |     |     |     |     |     |      |     |     | アルキルベンゼン |
| 添加剤（質量％）      |  |           |     |     |     |     |     |      |     |     |          |
| リン酸エステル       |  | —         | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 4.9 | 0.5 | 1.0  | 1.0 | —   |          |
| アリアルホスフロチオネート |  | 0.5       | —   | 0.5 | 2.0 | 2.0 | 0.5 | 0.05 | 3.0 | —   |          |
| エポキシ化合物       |  | 0.5       | 0.5 | —   | —   | —   | 0.5 | 0.5  | 0.5 | —   |          |
| 試験結果          |  |           |     |     |     |     |     |      |     |     |          |
| 摩耗性試験（摩耗比）    |  | 1.5       | 1.3 | 1.0 | 1.0 | 0.6 | 1.5 | 1.5  | 0.6 | 1.0 |          |
| 熱・化学的安定性試験    |  |           |     |     |     |     |     |      |     |     |          |
| Fe            |  | ○         | ○   | △   | ×   | ×   | ○   | ○    | △   | ○   |          |
| Cu            |  | ○         | ○   | ○   | △   | △   | ○   | ○    | ○   | ○   |          |
| Al            |  | ○         | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○    | ○   | ○   |          |

【0081】(1) 実施例1～8、比較例13

実施例は、いずれもHCFC-22冷媒を使用した比較例13(従来技術の組成)よりも摩耗防止性が良好である。また、熱・化学的安定性も良好であり、スラッジが生成しない。

【0082】これによって、実施例は、HCFC-134a冷媒及びHCFC-22冷媒のいずれにも対応できることが分かる。また、リン酸エステルの配合割合が5、0質量%未満であっても、アルキルホスフロチオネート又はアリアルホスフロチオネート及びエポキシ化合物を適量配合すれば、摩耗防止性及び熱・化学的安定性が良好となることが分かる。

【0083】(2) 比較例2～9

比較例2～4は、ポリオールエステルに添加剤を1種類だけ添加したものであるが、いずれも実施例1～8及び比較例13より摩耗防止性が劣る。

【0084】比較例5(アリアルホスフロチオネートとエポキシ化合物の組合わせ)、比較例6(リン酸エステルとエポキシ化合物の組合わせ)は、いずれも実施例1～8及び比較例13より摩耗防止性が劣る。

【0085】比較例7～9(リン酸エステルとアリアルホスフロチオネートの組合わせ)は、いずれも熱・化学的安定性が悪く、スラッジが生成する。

【0086】以上から、本発明の目的を達成し、課題を解決するためには、リン酸エステル、アリアルホスフロチオネート又はアルキルホスフロチオネート、及びエポキシ化合物がいずれも必須の構成要件であることが分かる。

【0087】なお、表1の実施例3と実施例8との比較、表3の実施例1、2、5と実施例4との比較、表3の実施例3と実施例8との比較、表1～4の比較例2と比較例7、8との比較から、アリアルホスフロチオネート

及びアルキルホスフロチオネートは、リン酸エステルと併用すると摩耗防止性を向上させることが分かる。

【0088】また、表3～4の実施例5と比較例8との比較から、エポキシ化合物を配合すると摩耗防止性が更に向上することが分かる。

【0089】(3) 比較例10

比較例10(リン酸エステルの配合割合は0.5質量%)は、実施例1～9及び比較例13より摩耗防止性が劣る。

【0090】このことから、リン酸エステルの配合割合の下限値は、ポリオールエステル基に対して1.0質量%以上であることが分かる。

【0091】(4) 比較例11、12

比較例11(アリアルホスフロチオネートの配合割合は0.05質量%)は、実施例4、5及び比較例13より摩耗防止性が劣る。比較例12(アリアルホスフロチオネートの配合割合は3.0質量%)は、実施例4、5及び比較例13より熱・化学的安定性が悪い。

【0092】以上から、アリアルホスフロチオネートの配合割合は、ポリオールエステル基に対して、0.1～2.0質量%の範囲内であることが分かる。

【0093】(5) 比較例7～9

エポキシ化合物を添加しない比較例7～9は、いずれも実施例6、7及び比較例13より熱・化学的安定性が悪い。

【0094】なお、エポキシ化合物の配合割合が2.0質量%を超えると、冷媒やポリオールエステルへの溶解性が悪くなる結果を得ている。

【0095】以上から、エポキシ化合物の配合割合は、ポリオールエステル基に対して、0.05～2.0質量%

20

30

40

50

量%の範囲内であることが確認された。

【0096】なお、実施例1、3～8のトリフェニルホスフォロチオネートに代え、トリフェニルホスフォロチオネート及びトリオクチルホスフォロチオネートを混合したものを使用した他は実施例1、3～8と同一の組成で、上記と同じ摩耗性試験及び熱・化学的安定性試験を行ったところ、実施例1、3～8と同様の効果が得られた。

【0097】因みに、ジベンジルジサルファイドや硫化油脂は、アルキルホスフォロチオネート、アリールホスフォロチオネートと同様に、硫黄系添加剤として使用されることがある。しかし、ジベンジルジサルファイドを使用すると、摩耗防止効果が向上せず、スラッジが多く生成する。また、硫化油脂の場合には、スラッジが多く生成する。ジベンジルジサルファイドや硫化油脂は、アルキルホスフォロチオネート及びアリールホスフォロチオネートより活性が高いため、これらの代わりとして使用できない。

【0098】5. その他の試験方法及び試験結果

(1) 摩擦トルク試験

図1に示す試験装置を用いて、試験油(実施例1、比較例1及び2)を循環させ、HFC-134a冷媒雰囲気下で、4球試験機で、一定時間毎に摩擦トルクを計測した。

【0099】試験結果を図2に示す。

【0100】実施例1は、比較例1(基油はポリオールエステル、添加剤は無添加)及び比較例2(基油はポリオールエステル、添加剤はリン酸エステルのみ)に比較して、長時間運転しても摩擦トルクが殆ど変化せず、長寿命であることが確認された。

【0101】なお、実施例1については、HFC-22冷媒雰囲気下でも摩擦トルクを計測した。

【0102】試験結果を図3に示す。

【0103】実施例1は、HFC-22冷媒雰囲気下でも、HFC-134a冷媒雰囲気下と同様に、長時間運転しても長寿命であることが確認された。

【0104】(2) 圧縮機の加速耐久試験

実施例1及び比較例13(基油はアルキルベンゼン、添加剤は無添加)について、実機による圧縮機の加速耐久試験を行った。

【0105】試験結果を図4に示す。

【0106】実施例1は、HFC-22冷媒、HFC-134a冷媒いずれの場合でも、性能評価基準となる比較例13よりも耐久性、耐劣化性が優れていることが確認された。

【0107】因みに、比較例13の加速耐久時間は、圧縮機の通常使用可能期間の指標として、性能評価をする場合の比較基準となるものである。

【0108】

【発明の効果】本発明は、現在使用されているHFC系冷媒及び新冷媒として検討されているHFC系冷媒のいずれにも対応できる、蒸気圧縮機用の冷凍機油組成物である。

【0109】本発明の特徴は、ポリオールエステル基油に対してリン酸エステルの配合割合が5、0質量%未満であっても、これにアルキルホスフォロチオネート及び/又はアリールホスフォロチオネートとエポキシ化合物を最適割合で配合することによって、添加剤の相乗効果によりスラッジの生成を抑制し、潤滑性を向上させる点にある。

【0110】本発明は、ポリオールエステル(エステル系合成油)を基油としているため、冷媒との相溶性、電気絶縁性、耐吸湿性に優れている。

【0111】また、本発明は、極圧添加剤としてリン酸エステルと、アルキルホスフォロチオネート及び/又はアリールホスフォロチオネートを、塩素捕集剤・熱・化学的安定性向上剤としてエポキシ化合物を最適割合で配合する組成としている。

【0112】このため、本発明の冷凍機油組成物を用いると、ポリオールエステルの特長を生かしつつ、しかも、添加剤(3種類)の相乗効果により、ポリオールエステルの欠点であるスラッジ生成と潤滑性不良を解決することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】4球試験機による摩擦トルク測定装置の概略図である。

【図2】HFC-134a冷媒雰囲気下における、図1の測定装置を使用した摩擦トルク試験結果を示す図である。

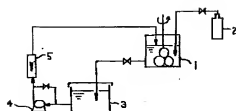
【図3】HFC-22冷媒雰囲気下における、図1の測定装置を使用した摩擦トルク試験結果を示す図である。

【図4】圧縮機の加速耐久試験結果を示す図である。

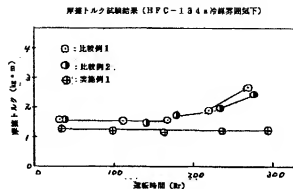
【符号の説明】

- 1 4球試験機
- 2 冷媒ポンプ
- 3 試験油タンク
- 4 試験油循環ポンプ
- 5 流量計

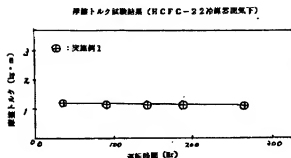
【図1】



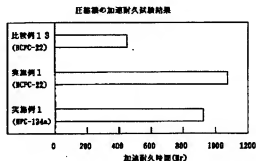
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

| (51) Int. Cl. <sup>6</sup> | 識別記号 | 序内整理番号 | F I                 | 技術表示箇所 |
|----------------------------|------|--------|---------------------|--------|
| C 10 M 137:10              |      | Z      |                     |        |
| 137:04                     |      |        |                     |        |
| 129:16)                    |      |        |                     |        |
| C 10 N 30:00               |      | Z      |                     |        |
|                            |      | C      |                     |        |
| 30:02                      |      |        |                     |        |
| 30:06                      |      |        |                     |        |
| 30:08                      |      |        |                     |        |
| 40:30                      |      |        |                     |        |
| (72) 発明者 小西 正三郎            |      |        | (72) 発明者 村田 伸夫      |        |
| 神奈川県横浜市保土ヶ谷区仏向町1716番地      |      |        | 愛知県西春日井郡西枇杷島町字旭町三丁目 |        |
| 1横浜星の丘ビュースィーA-219号         |      |        | 1番地 三菱重工業株式会社エアコン製作 |        |
| (72) 発明者 濱田 高義             |      |        | 所内                  |        |
| 愛知県名古屋市中村区岩塚町字高道1番地        |      |        |                     |        |
| 三菱重工業株式会社名古屋研究所内           |      |        |                     |        |

(72)発明者 西浦 典正  
愛知県西春日井郡西枇杷島町字旭町三丁目  
1番地 三菱重工業株式会社エアコン製作  
所所内